

## EL ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURE

**Publication number:** JP2002231445

**Publication date:** 2002-08-16

**Inventor:** AOKI DAIGO

**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD

**Classification:**

- International: *H05B33/10; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H05B33/10; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22*

- European:

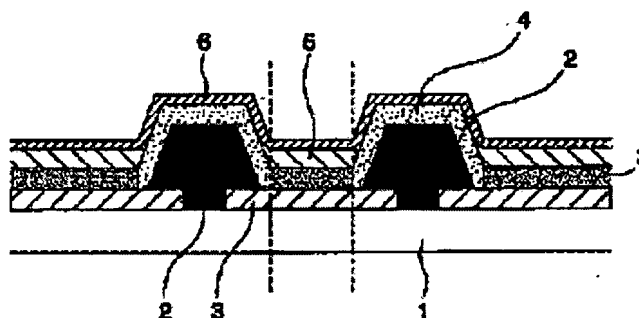
**Application number:** JP20010023543 20010131

**Priority number(s):** JP20010023543 20010131

**Report a data error here**

### Abstract of JP2002231445

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an EL element capable of improving a yield by preventing nonuniform emission caused by partial film thinning of an EL layer by swelling-out of an EL layer forming liquid, and a nonuniform film thickness part around the EL layer. **SOLUTION:** This EL element is composed of at least a substrate, first electrodes patterned on the substrate, an insulating layer arranged between the first electrodes on the substrate, a photocatalyst including layer formed so as to cover the insulating layer and the first electrodes, the EL layer formed on the first electrodes via the photocatalyst including layer, and partitioned by the insulating layer, and a second electrode formed on the EL layer. An EL layer side surface of the insulating layer inclines to the insulating layer side more than the vertical direction to the EL layer side surface of the first electrodes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-231445

(P2002-231445A)

(43) 公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト (参考)

H 0 5 B 33/10

H 0 5 B 33/10

3 K 0 0 7

33/12

33/12

B

33/14

33/14

A

33/22

33/22

Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2001-23543 (P2001-23543)

(22) 出願日

平成13年1月31日 (2001.1.31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 青 木 大 吾

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次 (外3名)

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB18 BA06 CA01

CB01 DA01 DB03 EA00 EB00

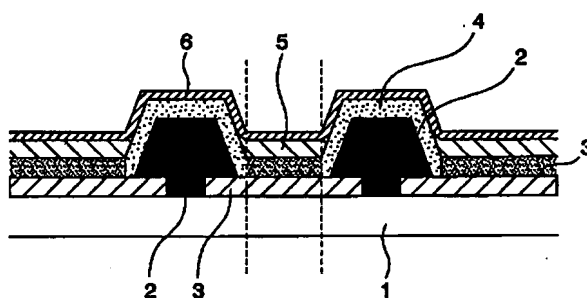
FA01

(54) 【発明の名称】 EL素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 EL層形成液のはみ出しによるEL層の部分的薄膜化やEL層周囲の不均一膜厚部分に起因する不均一発光を防止し、歩留まりを向上できるEL素子の提供。

【解決手段】 基板と、前記基板上にパターニングされた第1電極と、前記基板上であって前記第1電極間に設けられた絶縁層と、前記絶縁層と前記第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層と、前記第1電極上に前記光触媒含有層を介して形成され前記絶縁層によって区分されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記絶縁層の前記EL層側の面が、前記第1電極の前記EL層側の面に対して垂直方向よりも絶縁層側に傾斜する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、前記基板上にパターンニングされた第1電極と、前記基板上であって前記第1電極間に設けられた絶縁層と、前記絶縁層と前記第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層と、前記第1電極上に前記光触媒含有層を介して形成され前記絶縁層によって区分されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記絶縁層の前記EL層側の面が、前記第1電極の前記EL層側の面に対して垂直方向よりも絶縁層側に傾斜していることを特徴とする、EL素子。

【請求項2】基板と、前記基板上にパターンニングされた第1電極と、前記基板上であって前記第1電極間に設けられた絶縁層と、前記絶縁層と前記第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層と、前記第1電極上に前記光触媒含有層を介して形成され前記絶縁層によって区分されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記EL層の絶縁層近傍の不均一膜厚部が、前記EL素子の法線方向から見て、前記第1電極と前記第2電極とが重なる部分からはみ出していることを特徴とする、EL素子。

【請求項3】前記絶縁層の前記EL層側の面が、前記絶縁層側に凸の曲面形状を有するものである、請求項1または2に記載のEL素子。

【請求項4】前記絶縁層の前記EL層側の面が、前記EL層側に凸の曲面形状を有するものである、請求項1または2に記載のEL素子。

【請求項5】前記EL層が、ストライプ状にパターンニングされている、請求項1または2に記載のEL素子。

【請求項6】前記EL層が、セグメント状にパターンニングされてなる、請求項1または2に記載のEL素子。

【請求項7】前記第1電極が、ストライプ状にパターンニングされてなる、請求項1または2に記載のEL素子。

【請求項8】請求項1または2に記載のEL素子を用いてなる、ディスプレイ。

【請求項9】請求項1または2に記載のEL素子を用いてなる、フルカラーディスプレイ。

【請求項10】基板上に第1電極をパターン形成する工程と、前記基板上に絶縁層を形成する工程と、前記第1電極および絶縁層上に光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層上のEL層形成領域に、前記光触媒含有層の濡れ性を変化させる光照射を行う工程と、前記EL層形成領域にEL層形成液を塗布または吐出させる工程と、前記EL層形成液からEL層を形成する工程と、前記EL層上に第2電極を形成する工程を含む、請求項1または2に記載のEL素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、簡便な方法により製造でき均一な発光を得られるEL素子とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】EL素子は、自発光の面状表示素子としての使用が注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜ELディスプレイは、印加電圧が10V弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示用ディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】このようなEL素子を用いたフルカラーディスプレイとしては、大別してEL素子にカラーフィルターや蛍光発色する色変換フィルターを組み合わせたもの、あるいは有機EL層をパターン状に成膜したものが知られている。

【0004】このうち、後者のディスプレイの製造において、有機EL層をパターン状に成膜する方法としては、例えばマスク蒸着、印刷法、インクジェット法が挙げられる。これらの成膜法のうち、マスク蒸着は、パターンの数だけ蒸着工程を繰り返す必要があるため工程が複雑になること、高価格の真空装置が必要となることなど問題点がある。一方、印刷またはインクジェット法等によりパターン状にEL層形成液を塗布する場合は、高価な真空装置が必要なく、容易にフルカラーディスプレイの作成が可能になる。

【0005】しかしながら印刷またはインクジェット法では、EL層形成液の表面張力および絶縁層との濡れ性の高さあるいは低さにより塗布液の絶縁層近傍が盛り上がりあるいは下がり、中心部が薄くあるいは厚くなる現象がみられるため、製造後のEL素子のEL層の膜厚均一性が問題になる。また、EL層形成液が絶縁層の上などのEL層形成領域外に付着した場合にEL層に必要な一定膜厚が確保できないことがある。これらのEL層の不均一な膜厚はEL素子の不均一発光や発光効率の低下を引き起こす点で問題である。さらに、インクジェットのヘッドから吐出されたインキが軌道から外れ、絶縁層上あるいは隣接したセルに飛散し歩留まりを低下させるという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の課題を解決するものであり、本発明の目的は、インクジェット法などの方法によりEL層を形成したEL素子であって、EL層形成液の表面張力および絶縁層との濡れ性の高低などによって形成された不均一膜厚部分を有するEL層に起因する、および、EL層形成液がEL層形成領域外に付着して形成される薄いEL層に起因する、不均一発光および発光効率の低下を防止し、歩留まりの向上

が見込めるEL素子を提供することである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、絶縁層とEL層の界面をEL層と第1電極の界面に対して垂直方向よりも絶縁層側に傾斜させ、しかも光触媒含有層を絶縁層と第1電極とを覆うように形成することによって上記課題を解決できることを見出した。

【0008】したがって本発明のEL素子は、基板と、前記基板上にパターニングされた第1電極と、前記基板上であって前記第1電極間に設けられた絶縁層と、前記絶縁層と前記第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層と、前記第1電極上に前記光触媒含有層を介して形成され、前記絶縁層によって区分されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記絶縁層の前記EL層側の面が、前記第1電極の前記EL層側の面に対して垂直方向よりも絶縁層側に傾斜していることを特徴とするものである。

【0009】また、本発明の別の態様のEL素子は、基板と、前記基板上にパターニングされた第1電極と、前記基板上であって前記第1電極間に設けられた絶縁層と、前記絶縁層と前記第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層と、前記第1電極上に前記光触媒含有層を介して形成され、前記絶縁層によって区分されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記EL層の絶縁層近傍の不均一膜厚部が、前記EL素子の法線方向から見て、前記第1電極と前記第2電極とが重なる部分からはみ出していることを特徴とするものである。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】絶縁層

図1は、本発明のEL素子の具体例を示す断面図であり、基板1上に絶縁層2が設けられ、基板1上の絶縁層2の間に第1電極3が設けられ、絶縁層2と第1電極3を覆うように光触媒含有層4が、第1電極3上にEL層5が、さらにその上に第2電極6が設けられている。

【0011】本発明のEL素子において、絶縁層は、例えば、光触媒含有層によって覆われた絶縁層とEL層の界面が、EL層と光触媒含有層によって覆われた第1電極の界面に対して垂直方向よりも絶縁層側に傾斜しているものとすることができる。また、絶縁層とEL層の界面は、絶縁層側に凸の曲面形状であっても、EL層側に凸の曲面形状を有するものであってもよい。

【0012】また、絶縁層の断面形状としては、図1のように好ましくは絶縁層の上方部分が絶縁層の下方部分よりも細くする。このようにするとEL素子の真上から第2電極を蒸着した場合でも断線せずに第2電極を形成できる。また、このような形状であると、EL層形成液の吐出方向が少しずつ絶縁層の斜面部分に付着しても、EL層形成液が本来付着すべき絶縁層と絶縁層との間の第1電極上に移動しやすいので好ましい。さらに図

1のように、絶縁層が第1電極のエッジを覆うように形成すると、第1電極からのリークを防止でき好ましい。

絶縁層を構成する材料としては、絶縁性の樹脂、例えば、感光性ポリイミド樹脂、アクリル系樹脂、他、光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂などが挙げられる。

【0013】絶縁層の形成は、ディスペンサー塗布、印刷法、インクジェット法、フォトリソグラフィ法など様々な方法を用いることができる。このうちフォトリソグラフィ法を用いてパターニングする方法は、例えば、感光性の絶縁層材料を塗布した後、露光する際のマスクと塗布面との距離、露光量、現像時間等を適宜調節することによって絶縁層の形状を制御でき好ましい。絶縁層の断面形状について上方部分を下方部分より細くするためには、具体的には例えば、絶縁層のレジストを塗布、露光後、現像時間を長くする、または、基材の裏面から露光するなどの方法を用いることができる。

#### 【0014】光触媒含有層

(光触媒含有層) 本発明において光触媒含有層とは、広く光照射によって濡れ性が今後変化し得る層および既に变化した層を意味する。また、光触媒とは、このような変化を引き起こすものであれば、どのような物質であってもよい。光触媒含有層はパターン状に露光することにより、濡れ性の变化によるパターンを形成することができる。典型的には光照射しない部位は撥水性であるが、光照射した部位は高親水性となる。そして本発明において、光触媒含有層は、絶縁層および第1電極とEL層との間に設けられる。

【0015】本発明においては、光触媒含有層の表面の濡れ性の違いによるパターンを利用して光触媒含有層上にEL層のパターンを簡便に、品質良く形成することができる。具体的には例えば、絶縁層と第1電極とを覆うように形成された光触媒含有層のうち、第1電極の上の部分に光を照射して濡れ性を高め、絶縁層上部分には光を照射させず濡れ性が低いままとする。そこにインクジェット法などでEL層形成液を付着させると、EL層形成液が多少はみ出したとしても第1電極上に戻されるため、第1電極上に所定量のEL層形成液が供給され、EL層の厚みの均一化を図ることができる。

【0016】光触媒含有層の膜厚は、薄すぎると濡れ性の違いが明確には発現なくなりパターニングが困難になること、厚すぎると正孔または電子の輸送を阻害しEL素子の発光に悪影響を及ぼすため、好ましくは50～2000Å、より好ましくは100～1000Åとする。

【0017】(濡れ性変化の原理) 本発明においては、光の照射によって近傍の物質(バインダーなど)に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に濡れ性の違いによるパターンを形成する。光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バ

インダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、表面の濡れ性が変化すると考えられる。

【0018】(光触媒材料) 光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化すず( $\text{SnO}_2$ )・チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )・酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

【0019】光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産業(株)、STS-01、平均結晶子径7nm)、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm)を挙げることができる。

【0020】光触媒含有層中の光触媒の量は、5~60重量%であることが好ましく、20~40重量%であることがより好ましい。

【0021】(バインダー成分) 光触媒含有層に用いることのできるバインダーは、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、(1)ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0022】前記(1)の場合、一般式 $\text{Y}_n\text{SiX}_{4-n}$  ( $n=1\sim3$ )で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基であることができる。

【0023】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリトープトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリトープトキシシラン； $n$ -プロピルトリクロルシラン、 $n$ -プロピルトリブROMシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリトープトキシシラン；

シシラン、 $n$ -プロピルトリトープトキシシラン； $n$ -ヘキシルトリクロルシラン、 $n$ -ヘキシルトリブROMシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリエトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリトープトキシシラン； $n$ -デシルトリクロルシラン、 $n$ -デシルトリブROMシラン、 $n$ -デシルトリメトキシシラン、 $n$ -デシルトリエトキシシラン、 $n$ -デシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -デシルトリトープトキシシラン； $n$ -オクタデシルトリクロルシラン、 $n$ -オクタデシルトリブROMシラン、 $n$ -オクタデシルトリメトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリエトキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -オクタデシルトリトープトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリトープトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブROMシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブROMシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブROMシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブROMシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブROMヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリトープトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブROMシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリトープトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブROMシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリトープトキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリトープトキシシラン； $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリトープトキシシラン； $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -

アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリートートキシシラン； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリートートキシシラン； $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【0024】また、バインダーとして、特に好ましくはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用してもよい。

【0025】 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$

$(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{C}_6\text{H}_4)\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$   
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性が大きく向上する。

【0026】前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。

【0027】 $-(\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{O})_n-$   
 ただし、 $n$ は2以上の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 $\text{R}^1$ および/または $\text{R}^2$ がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

【0028】また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

【0029】(光触媒含有層に用いるその他の成分)光触媒含有層には、未露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-

141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0030】また、光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

【0031】さらに、光触媒含有層には、光触媒の光活性を増感させる成分である増感色素を含んでいてもよい。このような増感色素の添加により、低い露光量で濡れ性を変化させるあるいは異なる波長の露光で濡れ性を変化させることができる。また、光触媒含有層には、EL材料を添加することもでき、例えば、電荷注入材料、電荷輸送材料または発光材料を混合することによりEL素子の発光特性を向上させることができる。

【0032】（光触媒含有層の形成方法）光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スピンコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。

【0033】光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

【0034】（光触媒を作用させる照射光線）光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができれば限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

【0035】例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光源を使用することができる。

#### 【0036】EL層

本発明のEL素子に設けられるEL層は、エレクトロルミネッセンスを起こすものであれば限定されない。ま

た、EL層は第1電極上に光触媒含有層を介在させて設けられる。EL層の絶縁層近傍は濡れ性および表面張力の関係でメニスカスが生じ、不均一膜厚部が形成されることがあるが、この不均一膜厚部が、EL素子の法線方向から見て、第1電極と第2電極とが重なる部分からはみ出していることが好ましい。

【0037】本発明のEL層はさらに、その構成要素として、必須の層として発光層、任意の層として、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層および電子を輸送する電子輸送層（これらはまとめて、電荷輸送層とよぶことがある）、ならびに、発光層または正孔輸送層に正孔を注入する正孔注入層および発光層または電子輸送層に電子を注入する電子注入層（これらはまとめて、電荷注入層とよぶことがある）を設けることができる。

【0038】これらEL層を構成する材料としては例えば以下のものが挙げられる。

#### 【0039】（発光層）

<色素系>シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー

<金属錯体系>アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ボルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、等、中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0040】<高分子系>ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等、ポリフルオレン誘導体

（ドーピング材料）ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン

（正孔注入層（陽極バッファ材料））フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体

（電子注入層（陰極バッファ材料））アルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ



化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

(E L層の形成) E L層は、E L層形成液を光触媒層に付着させた後、硬化させることにより形成できる。

【0041】E L層形成液は、溶媒が水などの極性溶媒であることが好ましい。このような極性溶媒を用いたE L層形成液は、光触媒層との濡れ性が高く、かつ非露光部とははじきあう傾向が強く、E L層形成液をパターンニングする上で有利である。

【0042】また、光触媒層へのE L層形成液の付着方法としては、典型的にはインクジェット法が挙げられるが、それに限られない。

【0043】インクジェット法などの方法により、液体状のE L層形成液を用いてE L層を形成したE L素子は、通常絶縁層とE L層形成液との濡れ性の高さや表面張力および絶縁層との濡れ性の高さのため、絶縁層近傍のE L層が盛り上がることが多い。本発明においてはそのようにE L層が盛り上がる場合に限らず、絶縁層とE L層形成液の濡れ性が低いため、絶縁層近傍のE L層が下がる場合、その他様々な原因によって絶縁層近傍のE L層の厚みが増加する場合に有用である。

【0044】本発明のE L素子においては、例えばE L層がストライプ状にパターンニングされたものまたはE L層がセグメント状にパターンニングされたものであることができる。

#### 【0045】電極

本発明のE L素子においては、基板上に先に設ける電極を第1電極、E L層上に設ける電極を第2電極と呼ぶ。これらの電極は、特に限定されないが、好ましくは、電極は陽極と陰極からなるが、第1電極は陽極、陰極のいずれであってもよい。陽極と陰極のどちらか一方が、透明または、半透明であり、陽極としては、正孔が注入し易いように仕事関数の大きい導電性材料が好ましく、逆に陰極としては、電子が注入し易いように電子親和力の小さい導電性材料が好ましい。また、複数の材料を混合させてもよい。いずれの電極も、抵抗はできるだけ小さいものが好ましく、一般には、金属材料が用いられるが、有機物あるいは無機化合物を用いてもよい。

【0046】具体的には好ましい陽極材料は、ITO、酸化インジウム、金、ポリアニリン、陰極材料としては、マグネシウム合金(MgAg他)、アルミニウム合金(AlLi、AlCa、AlMg他)、金属カルシウムが挙げられる。また、第1電極がストライプ状にパターンニングされたものまたは第1電極がセグメント状にパターンニングされたものであることができる。

#### 【0047】基板

本発明のE L素子においては基板を設けるが、この基板は、その上に電極や絶縁層が設けられるものであり、材料は特に限定されない。所望により透明材料からなるこ

とができるが、不透明材料であってもよい。

#### 【0048】用途

本発明のE L素子は好ましくは、ディスプレイ、より好ましくはフルカラーディスプレイに用いることができる。

#### 【0049】E L素子の製造方法

本発明のE L素子の製造方法は、少なくとも、基板上に第1電極をパターン形成する工程と、基板上に絶縁層を形成する工程と、第1電極および絶縁層上に光触媒含有層を形成する工程と、光触媒含有層上のE L層形成領域に、光触媒含有層の濡れ性を変化させる光照射を行う工程と、E L層形成領域にE L層形成液を塗布または吐出させる工程と、E L層形成液からE L層を形成する工程と、E L層上に第2電極を形成する工程により製造する。各々の工程は前述のようにあるいは従来のE L素子の製造方法と同様に行うことができる。微細なパターンを形成する際には、第1電極のパターンと垂直方法にカソードセパレータを設けることにより第2電極をセパレートする。

#### 【0050】

##### 【実施例】実施例1

(ITOパターン基板の作製) 洗浄したガラス基板上に第1電極としてITOをスパッタにより1500Åの膜厚で成膜した後、82μmのライン幅で18μmのピッチのITO電極パターンをフォトリソグラフィ法により形成した。

【0051】(絶縁層の成膜) ITOパターンを設けた基材に、ポジ型レジスト(ZPP-1850:日本ゼオン(株)製)を乾燥膜厚が1μmになるようにスピン塗布した後、110℃で90秒間ベーキングした。その後、ITOのあるピッチ部分を中心に75μmの幅で、フォトマスクを用いて365nmのUV光を150mJ露光量で露光した。このとき、フォトマスクと基板を1mmのギャップを設けて露光した。これを2.38%のTMHD液を現像液として70秒間現像した後、130℃で1時間ベーキングすることにより、図2に示す形状の絶縁層を得た。

【0052】(カソードセパレーターの形成) ネガ型レジスト(ZPN-1100:日本ゼオン(株)製)を乾燥膜厚が4μmになるようにスピン塗布した後、ホットプレートで90℃で90秒間乾燥した。これに、ITOのパターン方向と直交する方向の絶縁層上に20μmのライン幅でマスクをし、UV光を60mJ露光量で露光した後、110℃で60秒間ベーキングした。さらに2.38%のTMAHO液を用いて70秒間現像することにより、逆テーパー状のカソードセパレーターを形成した。

【0053】(光触媒含有層の成膜および濡れ性パターンの形成) この絶縁層を設けた基板上に光触媒含有層の塗布液として

- ・酸化チタンゾル（石原産業（株）製STS-01） …0.3重量部
- ・テトラエトキシシラン …0.1重量部
- ・フルオロアルコキシシラン
- （トーケムプロダクツ（株）製MF-160E） …0.001重量部
- ・2規定の塩酸 …4重量部
- ・イソプロピルアルコール …7.5重量部

を混合した塗布液をスピナーで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理により加水分解、重縮合反応を進行させ、光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定された、膜厚20nmの透明な光触媒層を形成した。

【0054】図3に示すように、得られた光触媒層にマスクを介して絶縁層と絶縁層の間の第1電極が形成された部位のみに光照射し、濡れ性を変化させた。光照射としては、水銀灯（波長365nm）により、70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間パターン照射した。光照射部位と非照射部位との水の接触角を、接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用い、マイクロシリッジから水滴を滴下して30秒後に測定すると、非照射部位における水に対する接触角は142度であるのに対して、照射部位における水の接触角は10度以下であり、照射部位と非照射部位との濡れ性の相違によるパターン形成が可能であることを確認した。

【0055】（有機EL層の成膜）

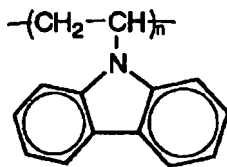
発光材料を含む塗布液の調整

下記の組成の塗布液（EL層形成液）を調整した。

- ・ポリビニルカルバゾール…7重量部
- ・発光色素（R, G, B）…0.1重量部
- ・オキサジアゾール化合物…3重量部
- ・トルエン…5050重量部

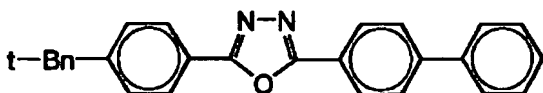
これらは以下のような構造式を有する。

【0056】ポリビニルカルバゾール構造式  
【化1】



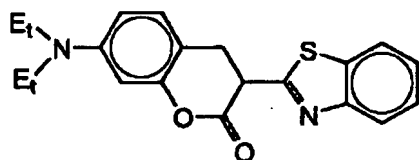
オキサジアゾール化合物構造式

【化2】



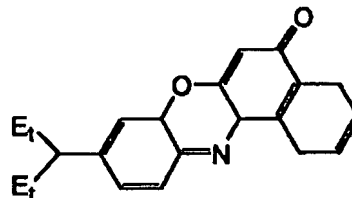
発光色素（G）クマリン6構造式

【化3】



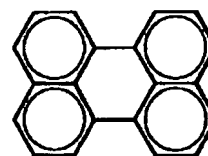
発光色素（R）ナイルレッド

【化4】



発光色素（B）ベリレン化合物

【化5】



発光材料を含む塗布液の塗布

上記のR, G, Bの各色の塗布液をインクジェット塗布装置を使用して、パターン状に光照射した光触媒含有層上に、交互に配列するように塗り分けた後、80度で30分間乾燥させ、それぞれ膜厚1000Åの3色の発光層を光照射部のみ交互形成した。

【0057】（陰極の成膜）第2電極としてLiFを5nm、Alを2000Åの膜厚で蒸着し、カソードセパレーターにより76μmのライン幅、ピッチ30μmでITOラインと直交する方向に形成し、フルカラーのディスプレイを作製した。

【0058】実施例2

インクジェット装置を用いる代わりに、ディップコーターを用いて単色（G）のEL塗布液を塗布すること以外は実施例1と同様にしてモノクロディスプレイを作製した。

【0059】比較例1

絶縁層としてネガ型レジスト（ZPN-1100：日本ゼオン（株）製）を用いてITOのないピッチ部分を中心に30μmの幅でフォトマスクを用いて60mJの露光をした後、110℃で60秒間加熱した。さらに2.38%のTMAHOで70秒間現像した後、真空乾燥した以外は、実施例1と同様にしてフルカラーディスプレイを作製した。図4にEL層形成前の断面図を示す。

【0060】比較例2

絶縁層を設けない以外は、実施例1と同様にしてフルカラーディスプレイを作製した。図5にEL層形成前の断面図を示す。

【0061】（ディスプレイの点灯評価）実施例1、2

および比較例1、2のディスプレイにおいて、全面発光させることにより発光ムラを目視評価したところ、比較例1、2に対して、実施例1、2の方が発光ムラが少なく均一な発光が得られることが確認できた。

【0062】

【発明の効果】本発明によって、第2電極の断線を防止し、EL層形成液のはみ出しによるEL層の部分的薄膜化やEL層周囲の不均一膜厚部分に起因する不均一発光を防止し、発光効率を高め、発光領域を広め、歩留まりを向上できるEL素子が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の断面図である。

【図2】本発明の実施例における絶縁層の形状の断面説明図である。

【図3】本発明の実施例におけるEL層形成前の断面説明図である。

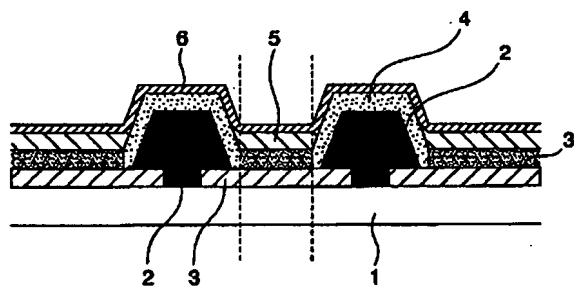
【図4】本発明の比較例1におけるEL層形成前の断面説明図である。

【図5】本発明の比較例2におけるEL層形成前の断面説明図である。

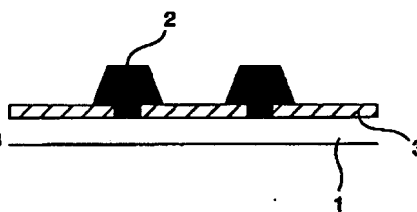
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 絶縁層
- 3 第1電極
- 4 光触媒含有層
- 4' 光照射により濡れ性が高まった光触媒含有層
- 5 EL層
- 6 第2電極

【図1】

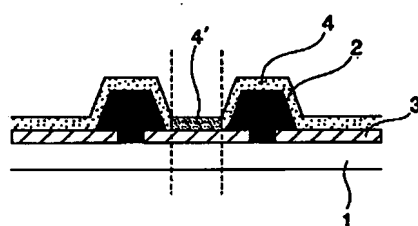


【図2】



【図5】

【図3】



【図4】

